

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001167917 A**

(43) Date of publication of application: **22.06.01**

(51) Int. Cl. **H01F 1/08**
B22F 3/24
C23C 8/10
C23C 14/14
C23C 14/16
C23C 28/00
H01F 41/02

(21) Application number: **2000276798**

(22) Date of filing: **12.09.00**

(30) Priority: **27.09.99 JP 11271895**

(71) Applicant: **SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIMURA MASAYUKI**
NISHIUCHI TAKESHI
KIKUI FUMIAKI

(54) **R-Fe-B PERMANENT MAGNET AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME**

automobile motor, and a simple manufacturing method of the magnet which uses a solution method.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provided an R-Fe-B permanent magnet, exhibiting superior corrosion resistance, electrical insulation and heat resistance, which are necessary for a magnet to be used in an

SOLUTION: On the surface of this R-Fe-B permanent magnet, an aluminum coating film is formed, on which a polyimide resin coating film is formed via an oxide film layer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-167917
(P2001-167917A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B
B 2 2 F 3/24	1 0 2	B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z
C 2 3 C 8/10		C 2 3 C 8/10	
14/14		14/14	B
14/16		14/16	D
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-276798(P2000-276798)

(22)出願日 平成12年9月12日(2000.9.12)

(31)優先権主張番号 特願平11-271895

(32)優先日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 吉村 公志

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 菊井 文秋

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

(54)【発明の名称】 R-F e-B系永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動車モータに使用される磁石などに求められる優れた耐食性・電気絶縁性・耐熱性を発揮するR-F e-B系永久磁石および溶液法を用いたその簡便な製造方法を提供すること。

【解決手段】 R-F e-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-Fe-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有することを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 ポリイミド樹脂被膜が付加型ポリイミド樹脂被膜であることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項3】 付加型ポリイミド樹脂被膜がビスアリルナジイミドから得られる被膜であることを特徴とする請求項2記載の永久磁石。

【請求項4】 アルミニウム被膜の膜厚が $0.01\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の永久磁石。

【請求項5】 酸化被膜層の膜厚が $0.01\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の永久磁石。

【請求項6】 ポリイミド樹脂被膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の永久磁石。

【請求項7】 R-Fe-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を形成した後、前記アルミニウム被膜表面に、酸素雰囲気中での酸化処理によって酸化被膜層を形成し、前記酸化被膜層表面に、ポリイミド樹脂被膜形成処理液を塗布し、熱処理することによってポリイミド樹脂被膜を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項8】 気相成長法によってアルミニウム被膜を形成することを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 膜厚が $0.01\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ のアルミニウム被膜を形成することを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 R-Fe-B系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することによってアルミニウム被膜を形成することを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項11】 膜厚が $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ のアルミニウム被膜を形成することを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 酸素雰囲気中での酸化処理を、酸素濃度が 0.01% ～ 20% の常圧下、または酸素圧（分圧）が 0.1Pa ～ $2\times 10^4\text{Pa}$ の減圧下、 10°C ～ 500°C にて行うことを特徴とする請求項7乃至11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】 ポリイミド樹脂被膜が付加型ポリイミド樹脂被膜であることを特徴とする請求項7乃至12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】 付加型ポリイミド樹脂被膜がビスアリルナジイミドから得られる被膜であることを特徴とする

請求項13記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、R-Fe-B系永久磁石およびその製造方法に関する。より詳細には、自動車モータに使用される磁石などに求められる優れた耐食性・電気絶縁性・耐熱性を発揮するR-Fe-B系永久磁石およびその簡便な製造方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】Fe-B-Nd系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、種々の用途で実用化されている。しかしながら、R-Fe-B系永久磁石は、反応性の高いRとFeを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した

20 磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

【0003】上記の点に鑑み、R-Fe-B系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石表面に無電解めっき法や電気めっき法のような湿式めっき法によって耐食性を有する金属めっき被膜を形成した磁石が既に提案されている（特公平3-74012号公報参照）。しかしながら、この方法では、めっき処理の前処理で用いられる酸性溶液やアルカリ性溶液が磁石孔内に残留し、磁石が時間の経過とともに腐食することがある。また、該磁石は

30 耐薬品性に劣るため、めっき処理時に磁石表面が腐食することがある。さらに、上記のように磁石表面に金属めっき被膜を形成しても、温度 60°C ×相対湿度 90% の条件下での耐食性試験を行うと、100時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

40 【0004】また、R-Fe-B系永久磁石の表面にリン酸塩被膜やクロム酸塩被膜などの耐酸化性化成被膜を形成する方法も提案されているが（特公平4-22008号公報参照）、この方法で得られる被膜は磁石との密着性の点では優れるものの、温度 60°C ×相対湿度 90% の条件下での耐食性試験を行うと、300時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

50 【0005】また、R-Fe-B系永久磁石の耐食性を改善するために提案された、気相成長法によってアルミニウム被膜を形成した後、クロム酸塩処理する方法、いわゆるアルミクロメート処理方法（特公平6-66173号公報参照）は、磁石の耐食性を著しく改善するものである。しかしながら、この方法に用いるクロム酸塩処理は、環境上望ましくない六価クロムを用いるため、廃液処理方法が複雑である。また、この方法によって得

られる被膜は、微量ながら六価クロムを含有するため、磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一方、自動車モータに組み込まれて使用されるR-Fe-B系永久磁石には、耐食性についてはもちろんのこと、電気絶縁性や耐熱性についても優れた性能が求められるが、上記のアルミクロメート処理方法では、優れた電気絶縁性と耐熱性を付与することはできない。そこで、本発明においては、自動車モータに使用される磁石などに求められる優れた耐食性・電気絶縁性・耐熱性を発揮するR-Fe-B系永久磁石および溶液法を用いたその簡便な製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の点に鑑み鋭意検討を行った結果、R-Fe-B系永久磁石表面にアルミニウム被膜を形成し、その上にポリイミド樹脂被膜を形成することで、優れた耐食性に加え、優れた電気絶縁性と耐熱性を発揮させることに想到した。R-Fe-B系永久磁石表面にアルミニウム被膜を形成し、その上にポリイミド樹脂被膜を形成する技術は、すでに、特開平8-279407号公報に開示されている。しかしながら、該技術におけるポリイミド樹脂被膜の形成方法は、二種類の原料モノマー（芳香族カルボン酸二無水物と芳香族ジアミン）を用いて縮合型ポリイミド樹脂被膜を蒸着重合法によって形成するものである。この技術はアルミニウム被膜の上に優れた性能を有するポリイミド樹脂被膜を形成する方法として価値あるものであるが、蒸着重合法を行うためには大がかりな装置が必要である。また、清浄化などの前処理を厳格に行わなければならない。したがって、製造コストの上昇を招き、量産化の観点からは必ずしも満足すべきものではない。

【0008】本発明者らは上記の点に鑑みさらに鋭意検討を行った結果、R-Fe-B系永久磁石上のアルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成し、その上にポリイミド樹脂被膜を形成すると、酸化被膜層の存在によって、ポリイミド樹脂被膜はアルミニウム被膜表面に強固に密着し、アルミニウム被膜とともに優れた耐食性・電気絶縁性・耐熱性を発揮することを知見した。また、酸化被膜層の上では、ポリイミド樹脂被膜形成反応が効率よく進行し、溶液法によってもアルミニウム被膜表面に対して優れた密着性を有する被膜が得られることを知見した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の永久磁石は、請求項1記載の通り、R-Fe-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有することを特徴とする。また、請求項2記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石にお

いて、ポリイミド樹脂被膜が付加型ポリイミド樹脂被膜であることを特徴とする。また、請求項3記載の永久磁石は、請求項2記載の永久磁石において、付加型ポリイミド樹脂被膜がビスアリルナジイミドから得られる被膜であることを特徴とする。また、請求項4記載の永久磁石は、請求項1乃至3のいずれかに記載の永久磁石において、アルミニウム被膜の膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ であることを特徴とする。また、請求項5記載の永久磁石は、請求項1乃至4のいずれかに記載の永久磁石において、酸化被膜層の膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim2\mu\text{m}$ であることを特徴とする。また、請求項6記載の永久磁石は、請求項1乃至5のいずれかに記載の永久磁石において、ポリイミド樹脂被膜の膜厚が $1\mu\text{m}\sim15\mu\text{m}$ であることを特徴とする。また、本発明の永久磁石の製造方法は、請求項7記載の通り、R-Fe-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を形成した後、前記アルミニウム被膜表面に、酸素雰囲気中での酸化処理によって酸化被膜層を形成し、前記酸化被膜層表面に、ポリイミド樹脂被膜形成処理液を塗布し、熱処理することによってポリイミド樹脂被膜を形成することを特徴とする。また、請求項8記載の製造方法は、請求項7記載の製造方法において、気相成長法によってアルミニウム被膜を形成することを特徴とする。また、請求項9記載の製造方法は、請求項8記載の製造方法において、膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ のアルミニウム被膜を形成することを特徴とする。また、請求項10記載の製造方法は、請求項7記載の製造方法において、R-Fe-B系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および/または両者を攪拌することによってアルミニウム被膜を形成することを特徴とする。また、請求項11記載の製造方法は、請求項10記載の製造方法において、膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim1\mu\text{m}$ のアルミニウム被膜を形成することを特徴とする。また、請求項12記載の製造方法は、請求項7乃至11のいずれかに記載の製造方法において、酸素雰囲気中での酸化処理を、酸素濃度が $0.01\%\sim20\%$ の常圧下、または酸素圧（分圧）が $0.1\text{Pa}\sim2\times10^4\text{Pa}$ の減圧下、 $10^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ にて行うことを特徴とする。また、請求項13記載の製造方法は、請求項7乃至12のいずれかに記載の製造方法において、ポリイミド樹脂被膜が付加型ポリイミド樹脂被膜であることを特徴とする。また、請求項14記載の製造方法は、請求項13記載の製造方法において、付加型ポリイミド樹脂被膜がビスアリルナジイミドから得られる被膜であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の永久磁石は、R-Fe-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0011】R-Fe-B系永久磁石表面にアルミニウム被膜を形成する方法は特段限定されるものではない。しかしながら、磁石とアルミニウム被膜が酸化腐食されやすいことに配慮すれば、以下の、気相成長法による方法とR-Fe-B系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することによる方法が望ましい方法として挙げられる。

【0012】(1) 気相成長法による方法

アルミニウム被膜を形成するために採用することができる気相成長法としては、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法が挙げられる。アルミニウム被膜は各方法における一般的な条件にて形成すればよいが、形成される被膜の緻密性、膜厚の均一性、被膜形成速度などの観点からは真空蒸着法やイオンプレーティング法を採用することが望ましい。なお、被膜形成前に磁石表面に対し、洗浄、脱脂、スパッタリングなどの公知の清浄化処理を施してもよいことは言うまでもない。

【0013】被膜形成時における磁石の温度は、200℃～500℃に設定することが望ましい。該温度が200℃未満であると磁石表面に対して優れた密着性を有する被膜が形成されないおそれがあり、500℃を越えると被膜形成後の冷却過程で被膜に亀裂が発生し、被膜が磁石から剥離するおそれがあるからである。

【0014】アルミニウム被膜の膜厚は、0.01μm未満であると優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、50μmを越えると製造コストの上昇を招くおそれがあるだけでなく、磁石の有効体積が小さくなるおそれがあるので、0.01μm～50μmが望ましいが、0.05μm～25μmがより望ましい。

【0015】(2) R-Fe-B系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することによる方法本方法において用いるアルミニウム片は、針状（ワイヤー状）、円柱状、塊状など様々な形状のものをを用いることができるが、アルミニウム被膜の構成源となるアルミニウム微粉を効率よく生成させるためなどの観点からは、末端が鋭利な針状や円柱状のものをを用いることが望ましい。

【0016】アルミニウム片の大きさ（長径）は、アルミニウム微粉を効率よく生成させるためなどの観点から、0.05mm～10mmが望ましいが、より望ましくは0.3mm～5mmであり、さらに望ましくは0.5mm～3mmである。アルミニウム片は同一形状・同一寸法のものを用いてもよく、異形状・異寸法のことを混合して用いてもよい。

【0017】磁石とアルミニウム片に対する、振動および／または攪拌は、両者が酸化腐食されやすいことに配慮して、乾式的に行うことが望ましく、大気雰囲気中、

常温において行うことができる。本発明において用いる処理容器は、複雑な装置のものを必要とせず、たとえば、バレル装置の処理室などでよい。バレル装置は回転式、振動式、遠心式など、公知の装置を用いることができる。回転式の場合、その回転数は20rpm～50rpmとすることが望ましい。振動式の場合、その振動数は50Hz～100Hz、振動振幅は0.3mm～10mmとすることが望ましい。遠心式の場合、その回転数は70rpm～200rpmとすることが望ましい。

【0018】処理容器内に入れる磁石とアルミニウム片の量は、処理容器内容積の20vol%～90vol%が望ましい。20vol%未満であると処理量が少なすぎて実用的でなく、90vol%を越えると効率よく被膜を形成することができないおそれがあるからである。また、処理容器内に入れる磁石とアルミニウム片との比率は、容積比率（磁石／アルミニウム片）にして3以下が望ましい。容積比率が3を越えると被膜の形成に時間を要して実用的でないおそれがあるからである。また、処理時間は処理量にも依存するが、通常、1時間～10時間である。

【0019】上記の方法によって、アルミニウム片から生成されるアルミニウム微粉を磁石表面に被着させ、アルミニウム被膜を形成する。アルミニウム微粉が磁石表面に被着する現象は、一種のメカノケミカル的反応であると考えられ、アルミニウム微粉は磁石表面に強固に被着し、得られるアルミニウム被膜は優れた耐食性を示す。十分な耐食性を確保する観点からは、前述の通り、その膜厚は0.01μm以上であることが望ましい。膜厚の上限は特段制限されるものではないが、膜厚が1μmを越えるアルミニウム被膜を形成するには時間を要するので、この方法は膜厚が1μm以下のアルミニウム被膜を形成する方法として適している。

【0020】アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成する前工程として、ショットピーニング（硬質粒子を衝突させることによって表面を改質する方法）を行ってもよい。ショットピーニングを行うことによって、アルミニウム被膜の平滑化を行い、アルミニウム被膜自体の耐食性を向上させるとともに、均一な酸化被膜層を形成しやすくして、薄膜でも優れた性能を有するポリイミド樹脂被膜を形成しやすくすることができる。ショットピーニングに用いる粉末としては、形成したアルミニウム被膜の硬度と同等以上の硬度のものが望ましく、たとえば、スチールボールやガラスビーズなどのようなモース硬度が3以上の球状硬質粉末が挙げられる。該粉末の平均粒度が30μm未満であるとアルミニウム被膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要する。一方、3000μmを越えると表面粗度が荒くなりすぎて仕上がり面が不均一となるおそれがある。したがって、該粉末の平均粒径は、30μm～3000μmが望ましく、40μm～2000μmがより望ましい。ショットピーニング

における噴射圧は、 $1.0 \text{ kg/cm}^2 \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ が望ましい。噴射圧が 1.0 kg/cm^2 未満であると金属被膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要し、 5.0 kg/cm^2 を越えると金属被膜に対する押圧力が不均一になって表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。ショットピーニングにおける噴射時間は、1分～1時間が望ましい。噴射時間が1分未満であると全表面に対して均一な処理ができないおそれがあり、1時間を越えると表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。

【0021】磁石表面にアルミニウム被膜を形成した後、熱処理することによって、磁石表面とアルミニウム被膜との密着性を高めることもできる。熱処理の温度は、 200°C 未満であると磁石とアルミニウム被膜との界面反応が十分に進行せずに密着性が向上しないおそれがあり、 500°C を越えると磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、アルミニウム被膜が溶解してしまうおそれがある。したがって、熱処理は、 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で行うことが望ましいが、生産性や製造コストの観点からは $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ で行うことがより望ましい。なお、後述する酸化被膜層表面にポリイミド樹脂被膜形成処理液を塗布した後の熱処理によっても同様の効果を得ることができる。

【0022】アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成する方法としては、たとえば、酸素雰囲気中での酸化処理方法、水蒸気を含む雰囲気中での酸化処理方法（一般的な水蒸気処理を含む）などが挙げられる。酸素雰囲気中での酸化処理方法には、たとえば、処理室内で酸素濃度と温度を制御しながら行う方法や大気中での自然酸化などがある。処理条件としては、酸素濃度が $0.01\% \sim 20\%$ の常圧下、または酸素圧（分圧）が $0.1 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ の減圧下、 $10^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ にて行うことが望ましい。酸素濃度が $0.01\% \sim 20\%$ の常圧条件は、大気自体を利用したものであってもよいし、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを用いて所望する成分組成に調整されたものであってもよい。酸素圧（分圧）が $0.1 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ の減圧条件は、酸素圧のみで調整されたものであってもよいし、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを用いて所望する成分組成や圧力に調整されたものであってもよい。酸化処理を $10^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で行うことが望ましい理由は、 500°C を超えると、磁石の磁気特性の劣化やアルミニウム被膜の変形を招くおそれがあるからである。また、処理温度が高くなるにつれて、緻密で薄い酸化被膜層を形

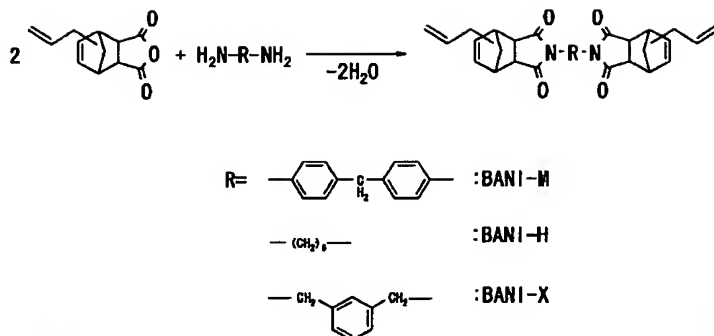
成することが困難となったり、酸化被膜層の表面粗度が粗くなることによって、ポリイミド樹脂被膜の形成に悪影響を及ぼし、結果的に優れた耐食性などの性能を有する磁石が得られないおそれがあるからである。上記の処理条件にて処理室内で酸化処理を行う場合の処理時間は、通常、5分～48時間である。酸素雰囲気中での酸化処理方法としては、上記のような方法の他にも、前述のアルミニウム被膜表面に対するショットピーニングや、ショットブラスト処理、弱電圧下でのスパッタ処理や高周波による酸素プラズマ形成下での酸化処理などがある。水蒸気を含む雰囲気中での酸化処理方法（一般的な水蒸気処理を含む）は、水蒸気濃度と温度を制御しながら行うものであり、その具体的な処理条件は、たとえば、水蒸気濃度が $0.01\% \sim 100\%$ 、処理温度が $10^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ である。

【0023】上記のような方法によって形成される酸化被膜層の膜厚は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であるとアルミニウム被膜表面へのポリイミド樹脂被膜の優れた密着性に寄与しないおそれがあるからである。一方、酸化被膜層の膜厚は、 $2 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。膜厚が $2 \mu\text{m}$ を超えるとアルミニウム被膜表面へのポリイミド樹脂被膜の優れた密着性を逆に阻害するおそれがあるからである。さらに、磁石自体の小型化に基づく要請などを加味すれば、酸化被膜層の膜厚は、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより望ましい。

【0024】次に、酸化被膜層表面にポリイミド樹脂被膜を形成する方法について述べる。ポリイミド樹脂被膜は、付加型ポリイミド樹脂被膜であっても縮合型ポリイミド樹脂被膜であってもよいが、望ましくは、付加型ポリイミド樹脂被膜がよい。付加型ポリイミド樹脂は、樹脂分子の末端に不飽和基を有し、付加反応やラジカル反応による三次元架橋により得られるものであるが、硬化に際して水が生成することがないので、磁石が酸化腐食されやすいことを考慮すれば非常に都合のよい樹脂である。付加型ポリイミド樹脂としては、無水ア릴ナジック酸とジアミンから合成され、脱水閉環反応が完結した両末端にア릴基を有するイミドモノマーであるビスア릴ナジイミド（BANI：図1参照）から得られる樹脂の他、末端ナジック酸型ポリイミド樹脂（PMR）、ビスマレイミド型ポリイミド樹脂、末端アセチレン型ポリイミド樹脂など公知のものを使用することができる。

【0025】

【化1】



【0026】縮合型ポリイミド樹脂としては、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルから脱水縮合反応を経て得られるピロメリット型ポリイミド樹脂が挙げられる。縮合型ポリイミド樹脂は、硬化に際して水が生成するが、酸化被膜層は、磁石表面のいわば保護層として水が磁石表面に接触しにくくする役割を果たすので、優れた密着性を有するポリイミド樹脂被膜をアルミニウム被膜表面に形成することができる。

【0027】酸化被膜層表面へのポリイミド樹脂被膜の形成は、ポリイミド樹脂被膜形成処理液を酸化被膜層表面に塗布し、熱処理する方法（いわゆる溶液法）によって行うことが、蒸着重合法と比較して簡便に行え、製造コストの上昇を招くことなく量産化が可能となる点において望ましい。

【0028】ポリイミド樹脂被膜形成処理液は、ポリイミド樹脂自体、ポリイミド樹脂の原料となるモノマーやオリゴマーなどを必要に応じて有機溶媒に溶解して調製すればよい。たとえば、ビスアリルナジイミドは、かさ高い構造を有した低分子量のイミドモノマーであるので、脂肪族炭化水素、脂肪族アルコールを除くほとんどの有機溶媒に可溶である。また、ピロメリット型ポリイミド樹脂被膜を形成するための溶液は、たとえば、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを高極性溶媒のN-メチル-2-ピロリドンに溶解して調製すればよい。

【0029】ポリイミド樹脂被膜形成処理液の酸化被膜層表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコート法などを用いることができる。

【0030】酸化被膜層表面にポリイミド樹脂被膜形成処理液を塗布した後の熱処理は、200℃～400℃で行うことが望ましい。200℃未満であると硬化反応が十分に進行しないおそれがあり、400℃を越えると被膜の劣化を招くおそれがあるからである。熱処理時間は、通常、5分～24時間である。なお、必要に応じて、熱処理を行う前に、有機溶媒を除去するための乾燥処理（たとえば、60℃～90℃の条件下、5分～1時間）を行ってもよい。

【0031】酸化被膜層表面へのポリイミド樹脂被膜の

形成は、上記のポリイミド樹脂被膜形成処理液を酸化被膜層表面に塗布し、熱処理する方法に限られるものではなく、蒸着重合法によって行ってもよい。たとえば、酸化被膜層表面にピロメリット型ポリイミド樹脂被膜を蒸着重合法によって形成する場合は、表面に酸化被膜層を有するアルミニウム被膜付磁石を真空度1Pa～10⁻³Paの真空容器内に収容し、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを200℃～250℃で加熱蒸着してポリアミック酸被膜を形成した後、常圧下、280℃～380℃でイミド化処理を行う方法が挙げられる（特開平8-279407号公報を参照）。

【0032】上記の方法によって形成されるポリイミド樹脂被膜は、酸化被膜層を介して、アルミニウム被膜表面に強固に密着しているので、膜厚が1μm以上であれば優れた耐食性などの性能を発揮する。なお、ポリイミド樹脂被膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請から、15μm以下が望ましく、10μm以下がより望ましい。なお、必要に応じて、酸化被膜層表面へのポリイミド樹脂被膜形成処理液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいうまでもない。さらに、ポリイミド樹脂被膜の各種性能（耐摩耗性や滑り性など）を高めるために、被膜中にチタンやニッケルなどの金属の微粒子、アルミナやシリカなどのセラミックスや金属酸化物などの微粒子、テフロン（登録商標）などの合成樹脂の微粒子、その他、有機顔料や無機顔料として使用される各種微粒子を分散させてもよい。たとえば、被膜中に粒径1μmのテフロン球を20重量%程度分散させれば、ポリイミド樹脂被膜の滑り性を向上させることができる。添加する微粒子の大きさや形状は、形成される被膜の性能や膜厚などを考慮して適宜選択されるものであるが、通常、粒径0.01μm～5μmの微粒子を使用することができる。

【0033】本発明において用いられるR-Fe-B系永久磁石における希土類元素（R）は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。

また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタルやジジムなど）を入手上の便宜などの理由によって用いることもできる。R-Fe-B系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満であると結晶構造が α -Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(HcJ)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、組成の10原子%~30原子%であることが望ましい。

【0034】Feの含量は、65原子%未満であるとBrが低下し、80原子%を超えると高いHcJが得られないので、65原子%~80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20原子%を超えると磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%~15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0035】Bの含量は、2原子%未満であると菱面体構造が主相となり、高いHcJは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%~28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0036】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積(BH)maxを159kJ/m³以上とするためには、Brが少なくとも0.9T以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、R-Fe-B系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0037】また、本発明において用いられるR-Fe-B系永久磁石の中で、平均結晶粒径が1 μ m~80 μ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする磁石は、HcJ \geq 80kJ/m³、Br>0.4T、(BH)max \geq 80kJ/m³を示し、(BH)maxの最大値は199kJ/m³以上に達する。

【0038】なお、本発明のポリイミド樹脂被膜の上

に、更に別の被膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、ポリイミド樹脂被膜の特性を増強・補完したり、さらなる機能性を付与したりすることができる。

【0039】

【実施例】たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-75Fe-7B組成の23mm \times 10mm \times 6mm寸法の焼結磁石（以下「磁石体試験片」と称する）を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、アルミニウム被膜の膜厚、酸化被膜層の膜厚およびポリイミド樹脂被膜の膜厚は破断面の電子顕微鏡観察によって測定した。なお、本発明は、R-Fe-B系焼結磁石への適用に限られるものではなく、R-Fe-B系ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0040】実験例1：真空容器内に磁石体試験片を收容し、内部を1 \times 10⁻⁴Pa以下に真空排気した後、

Arガス圧10Pa、バイアス電圧-400Vの条件下で、15分スパッタリングを行い、磁石表面を清浄化した。次に、Arガス圧10Pa、バイアス電圧-50V、磁石温度250℃の条件下で、ターゲットとして金属アルミニウムを用い、20分アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にアルミニウム被膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム被膜の膜厚は1.1 μ mであった。上記の方法で得られた、アルミニウム被膜付磁石を直ちに処理室内に收容し、酸素濃度5%の常圧下（詳細は表1参照）、温度200℃で、10分酸化処理を行い、アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成した。形成された酸化被膜層の膜厚は0.3 μ mであった。ポリイミド樹脂被膜形成処理液として、BANI-M（商品名・丸善石油化学社製）を、有機溶媒としてトルエンを用いて20%（vol/vol）に希釈した溶液を調製した。これを、上記の方法で得られた、表面に酸化被膜層を有するアルミニウム被膜付磁石にスプレー法によって塗布した。続いて、80℃にて10分乾燥した後、250℃にて15分熱処理を行い、酸化被膜層表面にポリイミド樹脂被膜を形成した。形成されたポリイミド樹脂被膜の膜厚は5 μ mであった。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石を、温度70℃ \times 相対湿度90%の高温高湿条件下に放置して耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵抗率(ρ)によって評価したところ、1 \times 10¹⁵ Ω ·cm以上という優れた値を示した。なお、体積抵抗率は、サンプルに電極付けを行い、被膜表面と磁石間の抵抗を測定し、 $\rho=R \cdot S/l$ の数式から

求めた (R : 抵抗 (Ω)、 S : 電極面積 (cm^2)、 l : ポリイミド樹脂被膜膜厚 (cm))。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、 280°C 以上という優れた値を示した。なお、熱変形温度は、大気中20時間その温度に放置して被膜の変色、亀裂などが生じる温度とした。

【0041】実験例2: 実験例1において、スプレー法による塗布と乾燥をもう一度繰り返して行った後に熱処理を行った以外は実験例1と同一条件で、膜厚が $10\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂被膜を形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵抗率 (ρ) によって評価したところ、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という優れた値を示した。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、 280°C 以上という優れた値を示した。

【0042】実験例3: 磁石体試験片に対し、実験例1と同一条件でスパッタリングを行い、磁石表面を清浄化した。次に、 Ar ガス圧 1Pa 、電圧 1.5KV の条件下で、コーティング材料としてアルミニウムワイヤーを用い、これを加熱蒸発させてイオン化し、2.5分イオンプレーティングを行い、磁石表面にアルミニウム被膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム被膜の膜厚は $2\mu\text{m}$ であった。その後、 N_2 ガスからなる加圧気体とともに、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、モース硬度6の球状ガラスビーズ粉末を、噴射圧 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて10分、アルミニウム被膜表面に対して噴射して、ショットピーニングを施した。上記の方法で得られた、アルミニウム被膜付磁石を直ちに処理室内に収容し、酸素濃度 0.1% の常圧下 (詳細は表1参照)、温度 250°C で、7分酸化処理を行い、アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成した。形成された酸化被膜層の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ であった。上記の方法で得られた、表面に酸化被膜層を有するアルミニウム被膜付磁石に対し、実験例1で使用したものと同一ポリイミド樹脂被膜形成処理液を使用し、実験例1と同じ条件にて、膜厚が $5\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂被膜を形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵抗率 (ρ) によって評価したところ、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という優れた値を示した。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、 280°C 以上という優れた値を示した。

【0043】実験例4: 実験例3において、スプレー法

による塗布と乾燥をもう一度繰り返して行った後に熱処理を行った以外は実験例3と同一条件で、膜厚が $10\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂被膜を形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵抗率 (ρ) によって評価したところ、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という優れた値を示した。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、 280°C 以上という優れた値を示した。

【0044】実験例5: 100 個の磁石体試験片 (見かけ容量 0.35 リットル、重量 1.1kg) と直径 0.8mm 、長さ 1mm の短円柱状アルミニウム片 (見かけ容量 20 リットル、重量 100kg) を容積 50 リットルの振動バレル装置の処理室に投入し (合計投入量は処理室内容積の $30\text{vol}\%$)、振動数 60Hz 、振動振幅 1.8mm の条件にて乾式的に処理を7時間行い、磁石表面にアルミニウム被膜を形成した。得られたアルミニウム被膜の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ であった。上記の方法で得られた、アルミニウム被膜付磁石を直ちに処理室内に収容し、酸素濃度 0.2% の常圧下 (詳細は表1参照)、温度 180°C で、6分酸化処理を行い、アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成した。形成された酸化被膜層の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ であった。上記の方法で得られた、表面に酸化被膜層を有するアルミニウム被膜付磁石に対し、実験例1で使用したものと同一ポリイミド樹脂被膜形成処理液を使用し、実験例1と同じ条件にて、膜厚が $5\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂被膜を形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵抗率 (ρ) によって評価したところ、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という優れた値を示した。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、 280°C 以上という優れた値を示した。

【0045】実験例6: 実験例1と同様の方法で得た、膜厚が $1.1\mu\text{m}$ のアルミニウム被膜付磁石を直ちに処理室内に収容し、酸素圧 10Pa の減圧下 (詳細は表1参照)、温度 220°C で、15分酸化処理を行い、アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成した。形成された酸化被膜層の膜厚は $0.6\mu\text{m}$ であった。上記の方法で得られた、表面に酸化被膜層を有するアルミニウム被膜付磁石に対し、実験例1で使用したものと同一ポリイミド樹脂被膜形成処理液を使用し、実験例1と同じ条件にて、膜厚が $5\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂被膜を形成した。上

記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から500時間経過しても発錆や被膜剥離などは観察されず、優れた耐食性を示した。また、電気絶縁性を体積抵*

*抗率(ρ)によって評価したところ、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という優れた値を示した。耐熱性を熱変形温度によって評価したところ、280℃以上という優れた値を示した。

【0046】

【表1】

	全体圧	酸素濃度(%) 酸素圧(Pa)	その他の成分	調整方法
実験例1	常圧	5%	窒素20%・アルゴン75%	大気を $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ に減圧後にアルゴンガス導入
実験例2	"	"	"	"
実験例3	"	0.1%	窒素0.4%・アルゴン99.5%	大気を $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ に減圧後にアルゴンガス導入
実験例4	"	"	"	"
実験例5	"	0.2%	窒素0.8%・アルゴン99%	大気を $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ に減圧後にアルゴンガス導入
実験例6	減圧	10^4 Pa	なし	大気を $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ まで抽出後に酸素ガス導入

【0047】比較例1：磁石体試験片に対し、実験例1と同一条件でスパッタリングを行い、磁石表面を清浄化した。次に、実験例1と同一条件でアーキオンプレーティングを行い、磁石表面にアルミニウム被膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム被膜の膜厚は1.5 μm であった。次に、アルミニウム被膜表面に酸化被膜層を形成することなく、実験例1で使用したものと同一ポリイミド樹脂被膜形成処理液を使用し、実験例1と同じ条件にて、膜厚が5 μm のポリイミド樹脂被膜を直接に形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に直接に、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から150時間で被膜剥離が観察された。

【0048】比較例2：比較例1において、スプレー法による塗布と乾燥をもう一度繰り返して行った後に熱処理を行った以外は比較例と同一条件で、膜厚が10 μm のポリイミド樹脂被膜を形成した。上記の方法で得られた、表面にアルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に直接に、ポリイミド樹脂被膜を有する磁石に対し、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果、試験開始から250時間で被膜剥離が観察された。

※

※【0049】実験例7～実験例12：実験例1～実験例6と同様の条件にて磁石体試験片の表面にアルミニウム被膜を形成し、その表面に酸化被膜層を形成した後、各実験例におけるポリイミド樹脂被膜形成処理液の調製に用いたトルエンの代わりにトルエンと酢酸エチルとシクロヘキサノンの混合溶媒（容積比65：15：20）を用いる以外は各実験例と同様の条件、膜厚にて酸化被膜層表面にポリイミド樹脂被膜を形成した。各サンプルに対して実験例1と同様の耐食性加速試験、電気絶縁性評価、耐熱性評価を行ったところ、いずれのサンプルも各実験例のサンプルと同様の結果を示した。

【0050】

【発明の効果】本発明のR-F e-B系永久磁石表面に、アルミニウム被膜を有し、前記アルミニウム被膜表面に、酸化被膜層を介して、ポリイミド樹脂被膜を有する永久磁石は、ポリイミド樹脂被膜が、酸化被膜層の存在によって、アルミニウム被膜表面に強固に密着しており、アルミニウム被膜とともに優れた耐食性・電気絶縁性・耐熱性を発揮する。また、酸化被膜層の上では、ポリイミド樹脂被膜形成反応が効率よく進行するので、溶液法によってもアルミニウム被膜表面に対して優れた密着性を有するポリイミド樹脂被膜を形成することができ

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

B

H 0 1 F 41/02

H 0 1 F 41/02

G